## P TNT COOPERATION TREAT

# From the INTERNATIONAL BUREAU PCT Commissioner **NOTIFICATION OF ELECTION US Department of Commerce United States Patent and Trademark** (PCT Rule 61.2) Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 **ETATS-UNIS D'AMERIQUE** Date of mailing (day/month/year) in its capacity as elected Office 09 April 2001 (09.04.01) International application No. Applicant's or agent's file reference PCT/EP00/07260 LEA33548-WO International filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year) 28 July 2000 (28.07.00) 10 August 1999 (10.08.99) Applicant KOPP, Richard et al 1. The designated Office is hereby notified of its election made: in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on: 13 February 2001 (13.02.01) in a notice effecting later election filed with the International Bureau on: 2. The election made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

S. Mafla

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

· Wi

| jac<br>jack<br>jack<br>jack<br>jack<br>jack<br>jack<br>jack<br>j |    |  |      |      |   |
|--|----|--|------|------|---|
|  |    |  |      |      |   |
|  |    |  |      |      |   |
|  |    |  |      |      |   |
|  |    |  |      |      |   |
|  |    |  |      |      |   |
|  |    |  |      |      |   |
|  | *, |  | ¥ 1. | <br> | u |
|  |    |  |      |      |   |
|  |    |  |      |      |   |

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. Februar 2001 (15.02.2001)

**PCT** 

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/10630 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: B29C 67/00, 67/24, 41/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/E

PCT/EP00/07260

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Juli 2000 (28.07.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 37 770.7 10. August 1999 (10.08.1999) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOPP, Richard [DE/DE]; Bilharzstrasse 15, D-51061 Köln (DE). MAYER, Eduard [DE/DE]; Rheinfelder Strasse 118, D-41539 Dormagen (DE). WOLFRUM, Christian [DE/DE]; Hufelandstrasse 54, D-51061 Köln (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA. ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF THREE-DIMENSIONAL OR FLAT STRUCTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON DREIDIMENSIONALEN ODER FLÄCHENARTIGEN GEBIL-DEN

(57) Abstract: Three-dimensional or flat structures can be produced without any leftover materials and in a visible manner during the production process thereof by combining and reacting at least two component jets in the form of small droplets having a mean diameter of <1.000 μm, consisting of: a) at least one polyisocyanate component and b) at least one component capable of reacting with said isocyanate component to form polymers.

(57) Zusammenfassung: Dreidimensionale oder flächenartige Gebilde lassen sich ohne überschüssiges Material und während des Vorganges sichtbar herstellen, indem mindestens zwei Komponenten-Strahlen in Form von kleinen Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser <1.000 μm, bestehend aus a) mindestens einer Polyisocyanat-Komponente und b) mindestens einer durch Reaktion mit dieser Isocyanat-Komponente zur Bildung von Polymeren befähigten Komponente, durch Vereinigung zur Reaktion gebracht werden.



5

1

|   |   | - |   |      |  |  |   |
|---|---|---|---|------|--|--|---|
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  | Ť |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  | ٠ |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
| - | 2 |   |   | <br> |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  | ŝ |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   |   |      |  |  |   |
|   |   |   | • |      |  |  |   |

3.6

10

15

20

25

PCT/EP00/07260

#### Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden

-1-

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden mittels Komponenten-Strahles.

Aus der Zeitschrift "Der Spiegel" 37 / 1998, Seiten 259 bis 263, ist unter dem Titel "Buddha aus dem Fax" bekannt, aus flüssigem Kunstharz mittels eines programmgesteuerten Laserstrahls körperliche Strukturen auszuhärten. Dieses Verfahren wird insbesondere zum Herstellen von Modellen angewendet. Gemäß einer Weiterentwicklung (Seite 263) wird mittels eines Laserscanners eine Urform erfasst. Daraus errechnet ein Computer ein dreidimensionales Modell und schickt die Daten über das Telefonleitungssystem oder das Internet zu einen an einem anderen Ort befindlichen 3-D-Drucker, welcher ein Modell aus Kunstharz aufbaut. Hierzu bedient man sich eines 3-D-Druckers (Seite 263), welcher einem Tintenstrahldrucker ähnelt, aber stattdessen ein flüssiges Bindemittel auf Pulver aus Keramik, Stahl oder Stärke versprüht, welches an den besprühten Stellen das Pulver bindet und härtet.

Mit Mikropumpen, welche z.B. piezoelektrisch mit Membranen arbeiten (LaborPraxis November 1997, Seite 68 bis 76), fördert und dosiert man dabei geringste Mengen des benötigten Bindemittels.

Bei den vorgenannten Techniken ist entweder ein Laserstrahl notwendig, welcher aus einer flüssigen Masse Kunststoff aushärtet, oder ein Strahl aus flüssigem Bindemittel, welcher eine lose Pulvermischung bindet und härtet. In beiden Fällen ist eine flüssige bzw. eine pulverförmige Substanz erforderlich, aus welcher durch Einwirkung des Laserstrahles bzw. des Bindemittels eine körperliche Struktur aufgebaut wird.

Der Nachteil der oben genannten Verfahren besteht darin, dass der zu erstellende Körper immer aus einer vorhandenen flüssigen oder pulverförmigen Masse durch Be-

10

15

20

25

30

aufschlagung mittels eines energiereichen Strahls oder eines Bindemittelstrahles herausgearbeitet werden muss. Der bereits erstellte Teil des Körpers muss dabei ständig vom nicht gehärteten Ausgangsmaterial überflutet gehalten werden. Der entstehende Körper ist also nicht sichtbar. Ist der Körper fertiggestellt, muss die überschüssige Masse abgeführt werden. Auch bei Wiederverwertbarkeit ist damit erheblicher Aufwand verbunden.

Es besteht die Aufgabe, dreidimensionale oder flächenartige Gebilde mit Hilfe von Komponenten-Strahlen herzustellen, wobei dieses Gebilde während der Herstellung stets frei von überschüssigem Material bleibt und im Prinzip sichtbar aufgebaut wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass mindestens zwei Komponenten-Strahlen in Form von kleinen Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser <1.000 μm, bestehend aus a) mindestens einer Polyisocyanat-Komponente und b) mindestens einer durch Reaktion mit dieser Polyisocyanat-Komponente zur Bildung von Polymeren befähigten Komponente, durch Vereinigung zur Reaktion gebracht werden.

Dadurch wird erreicht, dass bei der Herstellung von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden, wie Körpern, Folien oder Schichten, das gesamte erforderliche Material erst durch die beiden Komponenten-Strahlen auf eine Trägerunterlage aufgebracht und gegebenenfalls darauf weiterhin mittels des vorzugsweise automatisch gesteuerten Komponenten-Strahlpaares aufgebaut wird. Während der Herstellung bleiben der Träger und das sich darauf aufbauende Gebilde im Prinzip stets sichtbar. Überschüssiges Material ist während und nach der Herstellung nicht vorhanden. Somit braucht solches nicht entfernt und auch nicht gegebenenfalls zur Wiederverwertung aufbereitet werden.

Das neue Verfahren eignet sich für vielseitige Anwendungen, u.a. insbesondere zum Herstellen von Strukturkörpern oder zum festen Aufbringen von Strukturgebilden auf eine Unterlage. Beispielsweise lassen sich auf diese Weise Gehäuseteile, Zahnräder.

WO 01/10630

- 3 -

PCT/EP00/07260

insbesondere Modelle, dreidimensionale Faxe, Folien oder Schichten herstellen. Insbesondere lassen sich auf Unterlagen oder sonstigen Körpern Strukturen in sehr feinen Abmessungen, d.h. im Mikrobereich, aufbringen, wie beispielsweise auf Druckfolien; insbesondere lassen sich Druckerzeugnisse in Blindenschrift herstellen.

5

10

15

Es versteht sich, dass für jeden Komponenten-Strahl eine gesteuerte Mikropumpe zur Erzeugung der Tröpfchen und des Komponenten-Strahles vorhanden sein muss. Die Geräte für die Komponenten-Strahlen müssen zueinander einstellbar und fixierbar sein. Dies betrifft insbesondere den Winkel, unter welchem sich die Komponenten-Strahlen vereinigen und erfolgt in der Regel aufgrund von Erfahrungswerten, und zwar insbesondere unter Berücksichtigung der Viskosität der Komponenten. Meist beträgt der von den Komponenten-Strahlen eingeschlossene Winkel zwischen 15° und 75°, kann aber auch darüber oder darunter liegen. Wohnt den beiden Komponenten-Strahlen unterschiedliche Energie inne, so stellt man diese Komponenten-Strahlen ihre Ablenkungen gleich groß sind. Auf diese Weise sind dann ihre Winkelanteile am Gesamtwinkel unterschiedlich groß. Zum dreidimensionalen Aufbau eines Strukturkörpers müssen die Komponenten-Strahlen bezüglich der jeweiligen Lage ihres aktiven Reaktionspunktes entsprechend gesteuert, vorzugsweise programmgesteuert, sein.

20

Von besonderem Vorteil ist, wenn sich die Komponenten-Strahlen tröpfchenweise zur Reaktion vereinigen.

25

30

An sich ergibt sich durch die Vereinigung der Komponenten-Strahlen bereits ein guter Reaktionsablauf. Doch je exakter erreicht wird, dass sich die Komponenten genau Tropfen für Tropfen vereinigen, desto besser ist das Reaktionsprodukt. Dies gelingt durch Abstimmung der Frequenzen der Komponenten-Strahlen aufeinander, und zwar im wesentlichen unter Berücksichtigung der Viskositäten der Komponenten, der Tröpfchengröße und der Wege von den Düsenauslässen bis zum Vereinigungspunkt, so dass an dem gewünschten Treffpunkt der Komponenten-Strahlen sich

WO 01/10630

jeweils zwei Tröpfchen einander zugeordneten Volumens zur Reaktion vereinigen. Treffen die Tröpfchen nicht exakt aufeinander, erfolgt die Vermischung zur Reaktion erst durch Verwirbelung bzw. im weiteren Gesamtstrahl, wobei mehr oder weniger große Abweichungen vom optimalen Reaktionsprodukt entstehen können.

5

10

15

20

Zur Erzeugung der Komponentenstrahlen sind beispielsweise Dosierköpfe bzw. Mikropumpen und Steuergeräte der Firma microdrop, Gesellschaft für Mikrodosiersysteme mbH, Mühlenweg 21, D-22844 Norderstedt, geeignet, wie in deren Firmenschriften "MicroDrop-Mikrodosiersysteme", Druckvermerk 02-3/98-d, und "Autodrop-Ansteuerungselektronik", Druckvermerk 05-3-/98-d, dargestellt. Derartige Geräte nutzen die Technik des Tintenstrahldruckverfahrens durch Abwandlung mit einer von einem Piezo-Aktor umgebenen Glaskapillare mit Auslassdüse. Durch periodisches Anlegen von Spannung an den Piezo-Aktor werden Druckwellen erzeugt, durch welche aus der Auslassdüse Tröpfchen mit hoher Geschwindigkeit abgeschossen werden, und zwar werden solche mit einem Volumen zwischen 30 und 500 Pikoliter bei einer Streuung von <1 % dosiert. Dabei werden bis zu 2.000 Tröpfchen pro Sekunde abgeschossen. Für größere Durchsatzleistungen geeignet sind Geräte, bei welchen ein mittels Druck erzeugter Flüssigkeitsstrahl mit Hilfe des Piezo-Aktors moduliert wird, wodurch er synchron zur Modulation in kleine Tröpfchen zerfällt. Dabei beträgt das Tröpfchenvolumen etwa 100 Pikoliter bis 100 Nanoliter bei einem Tropfendurchmesser von 60 bis 600 µm und einer Tropfenfrequenz von 1.000 bis 100.000 pro Sekunde. Der Einsatz erfolgt herkömmlicherweise bei der Mikroverkapselung, Sprühtrocknung, Pulverherstellung oder Mikrokugelproduktion, zum Zuführen von Kühl- bzw. Schmiermittel an Bohrerspitzen. Auftragen biochemischer Substanzen, Schmieren von Uhrwerkslagern, Dosieren von Flussmittel für Präzisionslötverbindungen in der Elektronik.

25

30

Es versteht sich, dass derartige für die Erzeugung von Einzelstrahlen konzipierten Vorrichtungen zur Erzeugung von zwei sich treffenden Komponenten-Strahlen, welche sich vorzugsweise tröpfchenweise vereinigen sollen und dabei reagieren, abgewandelt werden müssen,

PCT/EP00/07260 WO 01/10630

- 5 -

Je nach Erfordernis des herzustellenden Strukturkörpers wird vorzugsweise mindestens ein Additiv in Form eines weiteren Strahls zugesetzt.

Alternativ wird mindestens ein Additiv mindestens einer der Komponenten der Kom-5 ponenten-Strahlen a) und/oder b) zugesetzt.

Beispielsweise besteht ein solches Additiv aus Farbstoff, Füllstoff, Flammschutzmittel oder einem Schaumstabilisator, wie später noch erläutert wird.

10

25

30

Vorzugsweise wird ein Strukturkörper auf einem Trägerelement aufgebaut.

Diese Verfahrensweise ist insbesondere zur Herstellung von Modellen vorteilhaft.

15 Gemäß einer Variante werden die Komponenten-Strahlen oberhalb des Trägerelements vereinigt.

Alternativ erfolgt die Vereinigung auf dem Trägerelement.

20 Welche Verfahrensvariante gewählt wird, hängt im wesentlichen von der Art des zu fertigenden Endproduktes ab.

Zum Erzeugen eines Strukturkörpers scheint die erste Variante besser geeignet, zum Anbringen von Strukturen auf einem Trägerelement irgendwelcher Art wird man eventuell die zweite Variante bevorzugen.

Nachdem die erste Schicht unmittelbar auf dem Trägerelement hergestellt worden ist, wird ein aufzubauender Strukturkörper durch Vereinigen der Komponenten der Komponenten-Strahlen auf ihm selbst bzw. kurz über ihm entsprechend der programmierten Bewegung der Komponenten-Strahlen durch Reaktion erzeugt.

WO 01/10630

5

10

15

20

25

30

PCT/EP00/07260

-6-

Folgende Ausgangskomponenten werden bei dem erfindungsgmäßen Verfahren eingesetzt:

Als Polyisocyanat-Komponenten verwendet man die bekannten Polyisocyanate, wie sie beispielsweise von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanate besitzen mindestens zwei Isocyanatgruppen, bevorzugt zwei bis vier Isocyanatgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden dabei die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisoccyanat (TDI), sowie beliebige Gemische dieser Isomeren eingesetzt. Außerdem kommen in Frage Polyphenylpolymethylen-Polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden (MDI). Beispielsweise seien erwähnt 4,4'- oder 2,4'-Diphenylmethan-Diisocyanat, deren Mischungen oder Homologen. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate können durch Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen modifiziert sein (modifizierte Polyisocyanate).

Sollen lichtechte Produkte hergestellt werden, so werden bevorzugt Polyisocyanate mit an aliphatische Kohlenwasserstoffreste gebundenen Isocyanatgruppen eingesezt, wie z.B. 1,6-Diisocyanatohexan, Isophorondiisocyanat oder 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Besonders bevorzugt werden bei Raumtemperatur flüssige, niederviskose Polyisocyanate eingesetzt, wie z.B. 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol oder deren Gemische oder Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Als gegenüber Polyisocyanaten reaktionsfähige Verbindungen werden Verbindungen mit Hydroxylgruppen, Amingruppen, Carboxylgruppen und/oder Thiolgruppen eingesetzt. Bevorzugt werden Verbindungen mit Amingruppen und gegebenenfalls Hydroxylgruppen, gegebenenfalls auch Verbindungen nur mit Hydrolygruppen eingesetzt. Durch Einsatz von höhermolekularen in Kombination mit niedermole-

10

15

20

25

30

PCT/EP00/07260

kularen Verbindungen und durch Wahl der Funktionalität können Produkte mit geeignetem Reaktions- und Eigenschaftsprofil gezielt hergestellt werden.

Als höhermolekulare organische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und mit einer Molmasse von 400 bis 12.000, bevorzugt 600 bis
10.000, besonders bevorzugt von 1.000 bis 6.000, kommen in Frage Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polycarbonate, Polylactone, Polyesteramide, Polyether und Polythioether, wie sie für die Herstellung von Polyurethan-Elastomeren
bekannt sind. Bevorzugt weisen die höhermolekularen organischen Verbindungen
zwei bis drei, insbesondere zwei Hydroxylgruppen pro Molekül auf. Die in Frage
kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren.
Anstelle der freien Carbonsäure können auch die entsprechenden Carbonsäureanhydride oder die entsprechenden Carbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder
deren Gemischen eingesetzt werden. Die Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein. Sie können substituiert sein, z.B. durch Halogenatome, gegebenenfalls können sie auch ungesättigter
Natur sein.

Als Beispiele für solche Polycarbonsäuren und deren Derivate seien genannt: Adipinsäure, Sebacinsäure, Phtalsäure, Phtalsäureanhydrid, Tetrahydro- oder Hexahydro-phtaläureanhydrid, Isophtalsäure, Trimellitsäure, Maleinsäureanhydrid, di- und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, Terephtalsäuredimethylester und Terephtalsäurebis-glykolester. Bevorzugt sind die Polyester auf Adipinsäurebasis. Als mehrwertige Alkohole, welche mit den Carbonsäuren zu den höhermolekuleren Hydroxylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen umgesetzt werden können, kommen z.B. in Frage: Ethylenglykol, Propandiol-1,2 oder -1,3, Butandiol-1,4 oder -2,3 oder -1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxy-methylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Hydrochinon-bis-(2-hydroxyethyl)-ether, Resorcin-bis-(2-hydroxyethyl)-ether, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Pentaerythrit,

10

15

20

25

30

ţ

Chinit, Mannit, Sorbit, Formit, Methylglykosid, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylen-, Polypropylen- sowie Polybutylen-Glykole.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polyether kommen alle bekannten Polyether in Betracht, z.B. solche, welche durch Polymerisation von Tetrahydrofuran und/oder von Epoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, oder Epichlorhydrin, mit sich selbst oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, Succrose, Formit oder Formose sowie 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ethylendiamin oder Ethanolamin, erhalten werden.

Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch solche Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in denen hochmolekulare Polyaddukte oder Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden beispielsweise dadurch erhalten, dass man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen von Polyisocyanaten mit aminofunktionellen Verbindungen, wie Hydrazin oder Diamin, oder Polykondensationsreaktionen, beispielsweise zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den genannten Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen lässt.

Auch die durch Vinylpolymerisate modifizierten Polyhydroxylverbindungen, welche durch Polymerisation von Styrol und/oder Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern oder Polycarbonatpolyolen erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Vertreter der genannten zu verwendenden höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfasst von Saunders-Frisch, Intersience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 bis 42 und Seiten 44 bis 54 und Band II, 1964, Seiten 5 bis 6 und 198 bis 199, ferner im Kunststoff-Handbuch Band VII, 1964, Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den

10

15

20

25

30

Seiten 45 bis 71, sowie besonders in der DE-OS 2 920 501, Seiten 17 bis 24, aufgeführt. Selbstverständlich können auch Mischungen, z.B. von Polyethern und Polyestern, eingesetzt werden.

Als niedermolekulare organische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und mit einer Molmasse von 62 bis 399 (Komponente c) kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Betracht: Diole, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und/oder -1,3, Butandiol-1,4 und -2,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethlcyclohexan, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Dibrombutendiol, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylenglykole mit einer Molmasse bis 399, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polypropylenglykole mit einer Molmasse bis 399, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polybutylenglykole mit einer Molmasse bis 399, 4,4'-Dihydroxy-dicyclohexylpropan, Di-Hydroxyethyl-hydrochinon, N-Methyl-diethanolamin. Triole und Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Butantriol-(1,2,4), Hexantriol-(1,3,6), Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylgykosid, Verbindungen aus der Reihe der 1,4-3,6-Di-anhydrohexite, Rizinusöl.

Als weitere erfindungsgemäß geeignete niedermolekulare Polyhydroxyverbindungen seien Esterdiole, wie  $\epsilon$ -Hydroxybutyl- $\epsilon$ -hydroxy-capronsäureester,  $\omega$ -Hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäureester, sowie niedermolekulare, OH-Endgruppen tragende Ester aus Polycarbonsäuren und Polyalkoholen, wie sie zur Herstellung auch der höhermolekularen Polyol-Komponenten verwendet werden, wie z. B. Adipinsäure-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-ester und Terephtalsäure-1,6-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-ester; Diolurethane, wie Hexamethylen-bis-( $\beta$ -hydroxyethylurethan) oder 4,4'-Diphenylmethan-bis-( $\alpha$ -hydroxy-butylurethan), sowie Diolharnstoffe, wie 4,4'-Diphenylmethan-bis-( $\beta$ -hydroxy-ethylharnstoff), genannt.

Als niedermolekulare Polyole kommen auch die Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen ("Formose") oder die hieraus durch Reduktion erhaltenen mehrwertigen Alkohole ("Formit") in Frage, wie sie bei der Selbstkondensation von

Formaldehydhydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Katalysator und von zur Endiolbildung befähigten Verbindungen als Co-Katalysator entstehen (DE-OSen 2 639 084, 2 714 084, 2 714 104, 2 721 186, 2 738 154 und 2 738 512).

Als höhermolekulare aliphatische Di- und Polyamine können aliphatische Polyetherpolyamine verwendet werden, wie sie z.B. durch reduktive Aminierung von Polyoxyalkylenglykolen mit Ammoniak nach BE-PS 634 741 oder US-PS 3 654 370 erhalten werden können. Weitere Polyether-Polyamine können nach Methoden, wie sie in der Firmenschrift "Jeffamine, Polyoxypropylene Amines" von Texaco Chemical CO., 1978, aufgezählt werden, hergestellt werden, beispielsweise durch Hydrierung von cyanethylierten Polyoxypropylenglykolen (DE-OS 1 193 671), durch Aminierung von Polypropylenglykolsulfonsäureestern (US-PS 3 236 895), durch Behandlung eines Polyoxyalkylenglykols mit Epichlorhydrin und einem primären Amin (FR-PS 1 466 708) oder durch Umsetzung von NCO-Prepolymeren mit Hydroxylgruppen aufweisenden Enaminen, Aldiminen oder Ketiminen und anschließende Hydrolyse gemäß DE-A 2 546 536.

Geeignete höhermolekulare aliphatische Di- und Polyamine sind auch die nach DE-OS 2 948 419 und DE-OS 3 039 600 durch alkalische Hydrolyse von NCO-Prepolymeren (auf Basis aliphatischer Diiosocyanate) mit Basen über die Carbamatstufe zugänglichen Polyamine. Diese höhermolekularen Polyetherpolyamine besitzen Molekulargewichte von etwa 400 bis 6.000, vorzugsweise 400 bis 3.000, besonders bevorzugt von 1.000 bis 3.000.

Als höhermolekulare Amine mit an Aromatenreste gebundenen Amingruppen werden vorzugsweise solche eingesetzt, die durch Hydrolyse von aromatisch gebundenen, endständigen Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen mit einem NCO-Gehalt von 0,5 bis 40 Gew.-% hergestellt werden. Diese NCO-Gruppen enthaltenden Verbindungen werden z.B. aus Polyethern mit n-endständigen Hydroxylgruppen pro Molekül und n-mol eines Diisocyanates, z.B. 2,4-Diisocyanatotoluol, hergestellt.

701/10030

WO 01/10630 PCT/EP00/07260

- 11 -

Entsprechende Hydrolyseverfahren werden z.B. in der DE-A 3 710 427, DE-A 2 948 419 und EP 97 299 vorgestellt.

Als niedermolekulare Polyamine werden eingesetzt: Aliphatische Polyamine, wie z.B. Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin und ähnliche, aromatische Polyamine wie z.B. p-Phenylendiamin, 2,4-/2,6-Toluylendiamine, Diphenylmethan-4.4'- und/oder -2.4'- und/oder -2,2'-diamine, 3,3'-dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-)-Alkyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, die 3,3'-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-4,4'-diaminodiphenylmethane sowie die 3,3'-, 5,5'-Tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-4,4'-diphenylmethane, die 4,4'-Diaminodiphenyl-sulfide, -sulfoxide, oder -sulfone, 2,4-Diaminobenzoesäureester nach DE-A 2 025 900, sowie durch eine oder zwei (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppen substituierte Toluylendiamine. Besonders bevorzugt sind 3,5-Diethyl-2,4und/oder 2,6-diaminotoluol, [besonders ihre technischen (80/20)- oder (65/35)-Isomerengemischel, unsymmetrisch tetraalkylsubstituierte Diaminodiphenylmethane. z.B. 3,5-Diethyl-3'-5'-diiosopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und ihre Isomerengemische entsprechend DE-A 2 902 090, 4,4'-Diaminobenzanilid, sowie 3,5-Diaminobenzoesäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylester, 4,4'- und/oder 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4', 4''-Triaminotriphenylmethan sowie Naphtylen-1,5-diamin.

20

25

30

5

10

15

Als Additive können eingesetzt werden: Nicht reaktive Weichmacher, Katalysatoren und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Als gegebenenfalls mitzuverwendende Weichmacher kommen die an sich bekannten Ester der Phtalsäure, Trimellitsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Phosphorsäure oder Sulfonsäuren, aber auch z.B. der Ölsäure und der Stearinsäure mit aliphatisch oder aromatisch gebundenen OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen wie z.B. Alkoholen oder Phenolen in Frage. Beispiele für derartige Ester sind: Bis-(2-ethylhexyl)phtalat, Benzylbutylphtalat, Tris-(2-ethylhexyl)trimellitat, Bis-(2-ethylhexyl)adipat, Trikresylphosphat, Diphenyl-kresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Tris-(2-ethylhexyl)phosphat, (C10-C18)-Alkylsulfonsäurephenylester. Auch Kohlenwasserstoffe wie sogenannte Butadienöle oder z.B. Diiosopropylnaphtalin können mitverwendet werden.

10

15

20

25

30

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Polyurethan-Katalysatoren können die an sich bekannten Polyurethan-Katalysatoren, mit besonders gutem Effekt organische Metallverbindungen, verwendet werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer, üblicher Polyurethan-Katalysatoren, insbesondere von tert. Amin-haltigen Katalysatoren.

Als organische Metallverbindungen kommen insbesondere organische Zinn-, Zink-, Blei-, Quecksilber-, Eisen- und Wismutverbindungen als Katalysatoren in Frage. Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-bis-ethylhexanoat und Zinn(II)-stearat und die Dialkylzinnsalze von Carbonsäuren, wie z.B. Dibutylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat oder Dialkylzinn-Estermercaptide in Betracht. Als organische Zinkverbindungen kommen vorzugsweise Zink-bis-ethylhexanoat und Zink-bis-acetylacetonat in Betracht. Als organische Bleiverbindungen kommen vorzugsweise Blei(II)-salze von Carbonsäuren wie Blei(II)-naphthenat, Blei(II)-bis-ethylhexanoat, Blei(II)-stearat, aber auch z.B. Blei(II)-bis-diethyldithiocarbamat in Betracht. Als organische Quecksilberverbindung kommt z.B. Phenylquecksilberpropionat in Betracht. Als organische Eisenverbindung kommt z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, als organische Wismutverbindungen kommen vorzugsweise Wismut(III)-ethylhexanoat und Wismut(III)-neodecanoat in Betracht. Aus Gründen des Umweltschutzes und der Arbeitshygiene sind jedoch Blei und Quecksilber enthaltende Verbindungen weniger bevorzugt.

Als tert. Amin-haltige Katalysatoren seien beispielhaft genannt.: Triethylamin, Tributylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo(2,2,2)-octan, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin.

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102, beschrieben. Die Katalysatoren werden in der

WO 01/10630

5

10

15

20

25

PCT/EP00/07260

Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt.

Als weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzstoffe seien beispielhaft genannt: Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe wie Silicagel, Gips, Talkum, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Ruß, Aktivkohle, Metallpulver, UV-Absorptionsmittel oder -stabilisatoren wie phenolische Antioxydantien, Lichtschutzmittel, oberflächenaktive Zusatzstoffe wie Tenside oder Verlaufhilfsmittel, Antiblockmittel, Silikone, Flammschutzmittel oder fungistatisch und/oder bakteriostatisch wirkende Substanzen. Es können weitere, z.B. aus der Lacktechnologie an sich bekannte Hilfsund Zusatzmittel wie Rheologiehilfsmittel oder Lösungsmittel enthalten sein.

### Allgemeiner Aufbau einer Versuchvorrichtung:

Die Versuchsvorrichtung besteht aus zwei piezoelektrisch arbeitenden Dosierköpfen MD-K-140 H (Prospektblatt 02-3/98-d der eingangs genannten Firma microdrop) mit einem Düsendurchmesser von 100 μm und zwei Dosierkopftreibern AD-E-110 sowie der Druckversorgung AD-E-130 (beides gemäß Prospektblatt 05-3/98-d der eingangs genannten Firma microdorp). Es werden als Komponente a) Polyisocyanat und als Komponente b) ein Gemisch aus 86,5 Gew.-% eines aus Propylenoxideinheiten aufgebauten Polyethers mit NH<sub>2</sub>-Endgruppen und einem Molekulargewicht von 400 (Jeffamin D400 = Handelsname der Firma Texaco Chemical Deutschland GmbH D-20459 Hamburg) und 13,5 Gew.-% Diethyltoluylendiamindestillat (Ethacure 100 = Handelsname der Firma Albemarle Corp., B 1050 Brüssel, Belgien) im Gewichtsverhältnis 1 : 1 tröpfchenweise bei einem Tropfendurchmesser von 60 bis 70 μm mit einer Frequenz von 500 Hz dosiert. Die Dosierköpfe sind so zueinander justiert, dass sich die von ihnen erzeugten Tropfenstrahlen nach 3,2 mm unter Reaktion zu einem gemeinsamen Tropfenstrahl vereinigen.

### Beispiel 1:

Als Polyisocyanat wird ein Polyisocyanatgemisch der Diphenylmethanreihe mit einem Isocyanatgruppengehalt von 31 Gew.-%, einem Zweikernanteil von 55 Gew.-% und einer Viskosität von 130mPa\*s bei 25°C verwendet. Die Dosierköpfe werden derart über die Oberfläche eines handelsüblichen Mikroskopieobjektträgers geführt, dass das Zusammentreffen der einzelnen Tropfen beider Komponenten-Strahlen genau auf der Trägeroberfläche erfolgt. Bei einer Luftfeuchtigkeit unter 10 % relativer Feuchte wird auf dem Objektträger ein Polyurethan-Harnstoff-Punkteraster von 20\*20 Punkten aus jeweils einem Tropfen Polyisocyanat und einem Tropfen Amingemisch pro Punkt bei einem Punkteabstand von 500\*500 μm erzeugt.

### Beispiel 2:

15

10

5

Analog zu Beispiel 1 wird ein Polyurethan-Punkteraster aus jeweils 10 Tropfen Polyisocyanat und 10 Tropfen Amingemisch pro Punkt erzeugt.

#### Beispiel 3:

20

30

Analog zum Beispiel 1 wird eine 20 mm lange durchgehende Linie aus Polyurethan durch Aneinandersetzen aus jeweils einem Tropfen Polyisocyanat und einem Tropfen Amingemisch erzeugt.

### 25 Beispiel 4:

Analog Beispiel 3 wird eine 20 mm lange durchgehende Linie aus Polyurethan erzeugt. Als Polyisocyanat wird eine Isocyanatmischung aus 40 Gew.-% 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 60 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat verwendet.

WO 01/10630 PCT/EP00/07260

- 15 -

### Beispiel 5:

Unter Verwendung der Isocyanatmischung gemäß Beispiel 4 und der im allgemeinen Versuchsaufbau beschriebenen Methode werden auf einem Objektträger ca. 20 mm hohe Gebilde aus Polyurethan mit Durchmessern zwischen 0,5 und 1 mm ohne Verwendung von Formwerkzeugen oder Stützhilfen aufgebaut.

WO 01/10630 PCT/EP00/07260

### **Patentansprüche**

1. Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden mittels Komponenten-Strahles, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Komponenten-Strahlen in Form von kleinen Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser <1.000 μm, bestehend aus a) mindestens einer Polyisocyanat-Komponente und b) mindestens einer durch Reaktion mit dieser Polyisocyanat-Komponente zur Bildung von Polymeren befähigten Komponente, durch Vereinigung zur Reaktion gebracht werden.</p>

10

5

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten-Strahlen tröpfchenweise vereinigt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens
   ein Additiv in Form mindestens eines weiteren Strahls zugesetzt wird.
  - 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Komponenten der Komponenten-Strahlen a) und/oder b) mindestens ein Additiv zugesetzt wird.

20

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1, bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein dreidimensionaler Körper bei der Reaktion der zusammentreffenden Strahlen auf einem Trägerelement aufgebaut wird.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlen der Komponenten oberhalb des Trägerelementes vereinigt werden.
  - 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlen der Komponenten auf dem Trägerelement vereinigt werden.

WO 01/10630 PCT/EP00/07260

- 17 -

- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente für den Strahl b) Polyamine allein oder in Kombination mit anderen als einzige oder anteilige Komponente verwendet werden.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten-Strahlen in einer Atmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit <40 % versprüht werden.

|      |   | , |       |    |
|------|---|---|-------|----|
|      |   |   |       |    |
| ·    |   |   |       |    |
|      |   |   |       |    |
|      |   |   |       |    |
|      |   |   |       |    |
|      | , <u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </u> |   |       |    |
|      |   |   |       |    |
|      |   |   |       |    |
| <br> |   |   | 5 N - | i. |
|      |   |   |       |    |
|      |   |   |       |    |
|      |   |   |       |    |

•)

٦,

'n

þ,

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| Intern | Application No |
|--------|----------------|
| PCT    | 00/07260       |

|   |  |   | 101, 00/0/200  |  |  |
|---|--|---|--|--|--|
| A. CLASSIF<br>IPC 7   | FICATION OF SUBJECT MATTER<br>B29C67/00 B29C67/24 B29C41/  | /36   |  |  |  |
| According to  | International Patent Classification (IPC) or to both national classif  | ication and IPC   |  |  |  |
|   | SEARCHED   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                                     |  |  |  |
| Minimum do<br>IPC 7   | cumentation searched (classification system followed by classification B29C C08G B41J B01J G05B  | alion symbols)  |  |  |  |
| Documentat  | ion searched other than minimum documentation to the extent tha  | t such documents are incl   | uded in the fields searched  |  |  |
|   | ata base consulted during the international search (name of data i<br>ternal, WPI Data, PAJ  | base and, where practica  | I, search terms used)  |  |  |
| C. DOCUME   | ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |  |  |  |
| Category °  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the   | relevant passages   | Relevant to claim No.  |  |  |
| X<br>Y  | US 5 510 066 A (WARD THOMAS J<br>23 April 1996 (1996-04-23)<br>the whole document  | ET AL)  | 1,2,4,5,<br>7<br>8   |  |  |
| Y   | GB 1 103 202 A (DUNLOP LIMITED (<br>14 February 1968 (1968-02-14)<br>the whole document  | COMPANY)  | 8  |  |  |
| X   | US 5 149 548 A (YAMANE MITSUO 22 September 1992 (1992-09-22) the whole document  | ET AL)  | 1,2,4-7  |  |  |
|   |  |   |  |  |  |
| Furt  | ther documents are listed in the continuation of box C.  | χ Patent family   | y members are listed in annex.   |  |  |
|   |  |   |  |  |  |
| 'A' docum<br>consid   | ategories of cited documents:  ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance  | or priority date ar   | blished after the international filing date<br>nd not in conflict with the application but<br>nd the principle or theory underlying the  |  |  |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to |  |   |  |  |  |
| which<br>citatio  | ent which may throw doubts on priority claim(s) or<br>is cited to establish the publication date of another<br>on or other special reason (as specified)<br>tent referring to an oral disclosure, use, exhibition or | involve an invent "Y" document of partic cannot be consid document is com | tive step when the document is taken alone<br>cular relevance; the claimed invention<br>dered to involve an inventive step when the<br>bined with one or more other such docu- |  |  |
| other<br>'P' docum  | means ent published prior to the international filling date but than the priority date claimed   | in the art.   | abination being obvious to a person skilled<br>er of the same patent family  |  |  |
| Date of the   | actual completion of the international search  | Date of mailing o   | f the international search report  |  |  |
| 1   | 2 December 2000  | 19/12/2   | 2000   |  |  |
| Name and  | mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  | Authorized officer  | ,  |  |  |
|   | Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Mathey  | , X  |  |  |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

a\* 1 Application No 1/EP 00/07260

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date |                            | atent family<br>member(s)                                    | Publication . date   |
|---|---|---------------------|----------------------------|--|--|
| US 5510066                                | A | 23-04-1996          | US<br>WO<br>AU<br>AU<br>EP | 5370692 A<br>9732671 A<br>720255 B<br>5359396 A<br>0904158 A | 06-12-1994<br>12-09-1997<br>25-05-2000<br>22-09-1997<br>31-03-1999 |
| GB 1103202                                | A |                     | BE<br>FR<br>NL<br>SE       | 651504 A<br>1404861 A<br>6409134 A<br>311136 B               | 01-12-1964<br>10-11-1965<br>10-02-1965<br>02-06-1969               |
| US 5149548                                | Α | 22-09-1992          | JP                         | 3036019 A  | 15-02-1991   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

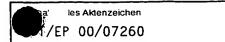
International les Aktenzeichen PCT 00/07260

|  |   |  | PC1) 00/   | 0/200  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|--|
| a. KLASSIF<br>IPK 7  | Fizierung des anmeldungsgegenstandes<br>B29C67/00 B29C67/24 B29C41/3  | 36   |  |  |  |  |  |
| Nach der Inte  | Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |  |  |  |  |  |  |
|  | RCHIERTE GEBIETE  |  |  |  |  |  |  |
| Recherchiert<br>IPK 7  | ler Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo<br>B29C C08G B41J B01J G05B  | ole )  |  |  |  |  |  |
|  | te aber nicht zum Mindestprüfsloff gehörende Veröffentlichungen, so   |  |  |  |  |  |  |
|  | r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N<br>ternal, WPI Data, PAJ  | lame der Datenbank und   | evtl. verwendete S   | suchbegriffe)  |  |  |  |
| C. ALS WF  | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  | <u> </u>   |  |  |  |  |  |
| Kategorie°   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe  | e der in Betracht kommen   | den Teile  | Betr. Anspruch Nr.   |  |  |  |
| X  | US 5 510 066 A (WARD THOMAS J ET<br>23. April 1996 (1996-04-23)<br>das ganze Dokument   |  | 1,2,4,5,<br>7<br>8   |  |  |  |  |
| Y  | GB 1 103 202 A (DUNLOP LIMITED CO<br>14. Februar 1968 (1968-02-14)<br>das ganze Dokument  |  | 8  |  |  |  |  |
| X  | US 5 149 548 A (YAMANE MITSUO ET<br>22. September 1992 (1992-09-22)<br>das ganze Dokument   |  | 1,2,4-7  |  |  |  |  |
|  |   |  |  |  |  |  |  |
|  | ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu<br>ehmen  | X Siehe Anhang P   | atentfamilie   |  |  |  |  |
| * Besondere  'A' Veröffer aber n  'E' älteres Anmel  'L' Veröffer schein andere soll ood ausge! 'O' Veröffe eine B  'P' Veröffer dem b | e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  ntlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert,  icht als besonders bedeutsam anzusehen ist  Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen  idedatum veröffentlicht worden ist  ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-  nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer  en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden  ter die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie | öder dem Prioritätsch<br>Anmeldung nicht koll<br>Erfindung zugrundeli<br>Theorie angegeben i<br>'X' Veröffentlichung von I<br>kann allein aufgrund<br>erfinderischer Tätigk<br>'Y' Veröffentlichung von I<br>kann nicht als auf erf<br>werden, wenn die Ve | atum veröffentlicht lidiert, sondern nur iegenden Prinzips (ist besonderer Bedeut dieser Veröffentlicheit beruhend betrat besonderer Bedeut inderischer Tätigkeröffentlichung mit dieser Kategorie in reinen Fachmann Mitglied derselben | tung: die beanspruchte Erfindung<br>eit beruhend betrachtet<br>einer oder mehreren anderen<br>Verbindung gebracht wird und<br>naheliegend ist<br>Patentfamilie ist |  |  |  |
|  | 2. Dezember 2000  | 19/12/20   |  |  |  |  |  |
| Name und f   | Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  | Bevollmächtigter Bed   |  |  |  |  |  |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichunger

r selben Patentfamilie gehören



| Im Recherchenberich<br>ngeführtes Patentdokur | - | Datum der<br>Veröffentlichung |                            | glied(er) der<br>atentfamilie                                | Datum der<br>Veröffentlichung                                      |
|---|---|-------------------------------|----------------------------|--|--|
| US 5510066                                    | A | 23-04-1996                    | US<br>WO<br>AU<br>AU<br>EP | 5370692 A<br>9732671 A<br>720255 B<br>5359396 A<br>0904158 A | 06-12-1994<br>12-09-1997<br>25-05-2000<br>22-09-1997<br>31-03-1999 |
| GB 1103202                                    | Α |                               | BE<br>FR<br>NL<br>SE       | 651504 A<br>1404861 A<br>6409134 A<br>311136 B               | 01-12-1964<br>10-11-1965<br>10-02-1965<br>02-06-1969               |
| US 5149548                                    | A | 22-09-1992                    | JP                         | 3036019 A  | 15-02-1991   |

PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WEITERES siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen |   |   |  |  |  |  |  |
|---|---|---|--|--|--|--|--|
| L FA33548-W0  | Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, sow zutreffend, nachstehender Punkt 5   |   |  |  |  |  |  |
| Internationales Aktenzeichen  | Internationales Anmeldedatum  | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  |  |  |  |  |  |
| DOT / FD 00 / 07000   | (Tag/Monat/Jahr)  | 10/00/1000                                    |  |  |  |  |  |
| PCT/EP 00/07260   | 28/07/2000  | 10/08/1999                                    |  |  |  |  |  |
| Anmelder  |   |   |  |  |  |  |  |
| 4.2   |   |   |  |  |  |  |  |
| BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  |   |   |  |  |  |  |  |
|   |   |   |  |  |  |  |  |
| Dieser internationale Recherchenbericht wurd  | le von der Internationalen Recherchenbehörde e  | erstellt und wird dem Anmelder gemäß          |  |  |  |  |  |
| Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int   | ernationalen Büro übermittelt.  | •   |  |  |  |  |  |
|   |   | •   |  |  |  |  |  |
| Dieser internationale Recherchenbericht umfa  X  Darüber hinaus liegt ihm jew                               | ıßt insgesamt <u>∠</u> Blätter.<br>∕eils eine Kopie der in diesem Bericht genannter   | Lintariagon zum Stand der Technik hei         |  |  |  |  |  |
| Daruber filliaus fiegt fillif jew   | rens eine Kopie der in diesem benom genanmer  | Tomenagen zum Stand der Technik bei.          |  |  |  |  |  |
| Grundlage des Berichts  |   |   |  |  |  |  |  |
|   | rnationale Recherche auf der Grundlage der inte   |   |  |  |  |  |  |
| durchgeführt worden, in der sie eing  | ereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts   | anderes angegeben ist.                        |  |  |  |  |  |
| Die internationale Recherch<br>Anmeldung (Regel 23.1 b))  | e ist auf der Grundlage einer bei der Behörde ei<br>durchgeführt worden.  | ngereichten Übersetzung der internationalen   |  |  |  |  |  |
| b. Hinsichtlich der in der internationale   | n Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder</b>  | Aminosāuresequenz ist die internationale      |  |  |  |  |  |
| · —   | equenzprotokolls durchgeführt worden, das   | •   |  |  |  |  |  |
|   | dung in Schrifticher Form enthalten ist.  | annoista wasdon tak                           |  |  |  |  |  |
|   | onalen Anmeldung in computerlesbarer Form ein   | ngereicht worden ist.                         |  |  |  |  |  |
| 1 🖃   | n in schriftlicher Form eingereicht worden ist.<br>h in computerlocherer Form eingereicht worden  | int   |  |  |  |  |  |
|   | nträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotok   |   |  |  |  |  |  |
|   | m Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgele  |   |  |  |  |  |  |
| Die Erklärung, daß die in co<br>wurde vorgelegt.  | mputerlesbarer Form erfaßten Informationen de   | m schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, |  |  |  |  |  |
| 2. Bestimmte Ansprüche hat  | oen sich als nicht recherchierbar erwiesen (s   | iehe Feld I)                                  |  |  |  |  |  |
| · = ·   | der Erfindung (siehe Feld II).  | ione i oi <b>a</b> ij.                        |  |  |  |  |  |
|   |   |   |  |  |  |  |  |
| 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin   | dung  |   |  |  |  |  |  |
| Wird der vom Anmelder eing  | ereichte Wortlaut genehmigt.  |   |  |  |  |  |  |
| wurde der Wortlaut von der  | Behörde wie folgt festgesetzt:  |   |  |  |  |  |  |
|   |   |   |  |  |  |  |  |
|   |   |   |  |  |  |  |  |
|   |   |   |  |  |  |  |  |
|   | 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung   |   |  |  |  |  |  |
| 1 1/1   | wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.  |   |  |  |  |  |  |
| Anmelder kann der Behörde   | wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen |   |  |  |  |  |  |
| Recherchenberichts eine St  |   | Abb Nr  |  |  |  |  |  |
|   | st mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen   |   |  |  |  |  |  |
| wie vom Anmelder vorgesch   | ŭ   | keine der Abb.                                |  |  |  |  |  |
|   | ine Abbildung vorgeschlagen hat.  |   |  |  |  |  |  |
| weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.   |   |   |  |  |  |  |  |

. 

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



| A. KLASSI         | FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES   |   |   |  |  |  |
|-------------------|--|---|---|--|--|--|
| ÎPK 7             | FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>B29C67/00 B29C67/24 B29C41/36  |   |   |  |  |  |
| <u>,</u>          |  |   |   |  |  |  |
| Nach der Int      | ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi  | fikation und der IPK  |   |  |  |  |
|                   | ACHIERTE GEBIETE   |   |   |  |  |  |
| Recherchier       | ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole   | )   |   |  |  |  |
| IPK 7             | B29C C08G B41J B01J G05B   |   |   |  |  |  |
|                   |  |   |   |  |  |  |
| Recherchier       | rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe   | eit diese unter die recherchierten Gebiete t  | allen   |  |  |  |
|                   |  |   |   |  |  |  |
| Während de        | er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar   | me der Datenbank und evtl. verwendete S   | uchbegriffe)  |  |  |  |
|                   | ternal, WPI Data, PAJ  |   |   |  |  |  |
|                   | ,  |   |   |  |  |  |
|                   |  |   |   |  |  |  |
|                   |  |   |   |  |  |  |
|                   | ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  | dor in Botracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.  |  |  |  |
| Kategorie°        | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe   | der im Berracht kommenden Telle   | 20,111  |  |  |  |
|                   | US 5 510 OCC A (UADD THOMAS 1 FT   | A1 \  | 1,2,4,5,  |  |  |  |
| X                 | US 5 510 066 A (WARD THOMAS J ET 23. April 1996 (1996-04-23)   | AL)   | 7   |  |  |  |
| Ιγ                | das ganze Dokument   |   | 8   |  |  |  |
| <b>'</b>          |  |   |   |  |  |  |
| Y                 | GB 1 103 202 A (DUNLOP LIMITED COM   | MPANY)  | 8   |  |  |  |
|                   | 14. Februar 1968 (1968-02-14)<br>das ganze Dokument  |   |   |  |  |  |
|                   | das ganze bokument   |   |   |  |  |  |
| l x               | US 5 149 548 A (YAMANE MITSUO ET   | AL)   | 1,2,4-7   |  |  |  |
|                   | 22. September 1992 (1992-09-22)  |   |   |  |  |  |
|                   | das ganze Dokument   |   | 1   |  |  |  |
|                   |  |   |   |  |  |  |
| 1                 |  |   |   |  |  |  |
|                   |  |   |   |  |  |  |
|                   |  |   |   |  |  |  |
|                   |  |   |   |  |  |  |
| 1                 |  |   |   |  |  |  |
| Į.                |  |   |   |  |  |  |
| <b>—</b>          | No. 1/2-2ff - Nichwards aind day Easteetzung von Eald C 711  | Y Siehe Anhang Patentfamilie  |   |  |  |  |
|                   | eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu<br>Inehmen  |   |   |  |  |  |
|                   | io natogonon von angegerenen   | T° Spätere Veröffentlichung, die nach den<br>oder dem Prioritätsdatum veröffentlich | i worden ist und mit det  |  |  |  |
| aber              | fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,<br>nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist   | Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu<br>Erfindung zugrundeliegenden Prinzips      | oder der ihr zugrundeliegenden                                  |  |  |  |
| Anm               | s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen<br>leldedatum veröffentlicht worden ist   | Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede                      | utung; die beanspruchte Erfindung                               |  |  |  |
| sche              | *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-<br>scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer<br>scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer |   |   |  |  |  |
| l ende            | eren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie  | kann nicht als auf erfinderischer Tätig   | keit beruhend betrachtet  |  |  |  |
| auso              | geführt)<br>fentlichung, die sich auf eine mündliche. Offenbarung,   | werden, wenn die Veröffentlichung mi<br>Veröffentlichungen dieser Kategorie is      | t einer oder mehreren anderen<br>n Verbindung gebracht wird und |  |  |  |
| eine<br>"P" Veröf | Benutzung, eine Ausstellung oder andere Malsnahmen bezieht<br>fentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach   | diese Verbindung für einen Fachmani *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselbe     | n naheliegend ist   |  |  |  |
| dem               | beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  | Absendedatum des internationalen R  |   |  |  |  |
| Datum de          | s Abschlusses der internationalen Recherche  |   |   |  |  |  |
|                   | 12. Dezember 2000  | 19/12/2000  |   |  |  |  |
| Name un           | d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  | Bevollmächtigter Bediensteter   |   |  |  |  |
|                   | Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk  |   |   |  |  |  |
|                   | Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,   | Mathey, X   |   |  |  |  |
|                   | Fax: (+31-70) 340-3016   | 1   |   |  |  |  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

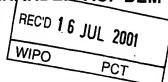
| Informational SEARCH REPORT            |   |                  |                            |  | nal Application No<br>P 00/07260                                   |
|--|---|------------------|----------------------------|--|--|
| Patent document cited in search report | ł | Publication date |                            | atent family<br>nember(s)                                    | Publication date   |
| US 5510066                             | A | 23-04-1996       | US<br>WO<br>AU<br>AU<br>EP | 5370692 A<br>9732671 A<br>720255 B<br>5359396 A<br>0904158 A | 06-12-1994<br>12-09-1997<br>25-05-2000<br>22-09-1997<br>31-03-1999 |
| GB 1103202                             | Α |                  | BE<br>FR<br>NL<br>SE       | 651504 A<br>1404861 A<br>6409134 A<br>311136 B               | 01-12-1964<br>10-11-1965<br>10-02-1965<br>02-06-1969               |

22-09-1992 JP 3036019 A

15-02-1991

US 5149548

# **PCT**



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 548-WO DP   | WEITERES VORGEHEN  | siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |  |  |  |  |  |
|---|--|---|--|--|--|--|--|
| Internationales Aktenzeichen  | Internationales Anmeldedatum(Ta  | ag/Monat/Jahr) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)  |  |  |  |  |  |
| PCT/EP00/07260  | 28/07/2000   | 10/08/1999  |  |  |  |  |  |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B29C67/00  Anmelder |  |   |  |  |  |  |  |
| BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.   |  |   |  |  |  |  |  |
|   | <ol> <li>Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten<br/>Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</li> </ol>   |   |  |  |  |  |  |
| 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt  | 5 Blätter einschließlich dieses  | Deckblatts.   |  |  |  |  |  |
| und/oder Zeichnungen, die geä   | Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  |   |  |  |  |  |  |
| Diese Anlagen umfassen insgesam   | t Blätter.   |   |  |  |  |  |  |
| 3. Dieser Bericht enthält Angaben zu f  | olgenden Punkten:  |   |  |  |  |  |  |
| I ⊠ Grundlage des Berichts  |  | İ   |  |  |  |  |  |
| II 🗆 Priorität  |  |   |  |  |  |  |  |
| ·   |  | derische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit  |  |  |  |  |  |
| IV  | <u> </u>   |   |  |  |  |  |  |
| gewerblichen Anwendb  | arkeit; Unterlagen und Erklärur  | der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der<br>gen zur Stützung dieser Feststellung                       |  |  |  |  |  |
| VI ☐ Bestimmte angeführte l   | The state of the s |   |  |  |  |  |  |
|   | nternationalen Anmeldung   |   |  |  |  |  |  |
| VIII 🗵 Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung  |  |   |  |  |  |  |  |
| Datum der Einreichung des Antrags   | Datum  | der Fertigstellung dieses Berichts  |  |  |  |  |  |
| 13/02/2001  | 12.07.2  | 001   |  |  |  |  |  |
| Name und Postanschrift der mit der internation<br>Prüfung beauftragten Behörde:                     | nalen vorläufigen Bevollm  | ächtigter Bediensteter  |  |  |  |  |  |
| Europäisches Patentamt<br>D-80298 München<br>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656                        | epmu d Deubl   | er, U   |  |  |  |  |  |
| Fax: +49 89 2399 - 4465 Tel. Nr. +49 89 2399 2923   |  |   |  |  |  |  |  |

|  |   |      | •    |
|--|---|------|------|
|  | ŧ |      | 7 \$ |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   | (40) |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |
|  |   |      |      |

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07260

### I. Grundlage d s Berichts

| 1. | Aut<br>ein | insichtlich der <b>Bestandteile</b> der internationalen Anmeldung ( <i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine</i> ufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich ingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): eschreibung, Seiten: |   |  |  |  |  |
|----|------------|--|---|--|--|--|--|
|    | 1-1        | 5  | ursprüngliche Fassung   |  |  |  |  |
|    | Pat        | entansprüche, Nr.  |   |  |  |  |  |
|    | 1-9        |  | ursprüngliche Fassung   |  |  |  |  |
| 2. | die        | internationale Anme  | ne: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der<br>eldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern<br>hts anderes angegeben ist. |  |  |  |  |
|    | Die        | ie Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache ngereicht; dabei handelt es sich um  |   |  |  |  |  |
|    |            | die Sprache der Ül<br>Regel 23.1(b)).  | persetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach   |  |  |  |  |
|    |            | die Veröffentlichun  | gssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).   |  |  |  |  |
|    |            | die Sprache der Üb<br>ist (nach Regel 55.  | oersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden<br>2 und/oder 55.3).  |  |  |  |  |
| 3. |            |  | nternationalen Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz</b> ist die Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:   |  |  |  |  |
|    |            | in der international   | en Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.   |  |  |  |  |
|    |            | zusammen mit der   | internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.  |  |  |  |  |
|    |            | bei der Behörde na   | chträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.  |  |  |  |  |
|    |            | bei der Behörde na   | chträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.   |  |  |  |  |
|    |            |  | das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den<br>It der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.   |  |  |  |  |
|    |            |  | die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen<br>entsprechen, wurde vorgelegt.   |  |  |  |  |
| 1. | Auf        | fgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:   |   |  |  |  |  |
|    |            | Beschreibung,  | Seiten:   |  |  |  |  |
|    |            | Ansprüche,   | Nr.:  |  |  |  |  |
|    |            | Zeichnungen,   | Blatt:  |  |  |  |  |
|    |            |  |   |  |  |  |  |

|   |                | i |  |
|---|----------------|---|--|
|   |                |   |  |
|   |                |   |  |
|   |                |   |  |
|   |                |   |  |
|   |                |   |  |
| ŀ | or the open or |   |  |
|   |                |   |  |
|   |                |   |  |

٤,

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und dir gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 3, 6, 8, 9

Nein: Ansprüche 1, 2, 4, 5, 7

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 3, 6, 8, 9

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1 - 9

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

#### VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach lForm oder Inhalt folgende Mängel aufweist: siehe Beiblatt

#### VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt

|   |  |    |    |  | 4 |
|---|--|----|----|--|---|
|   |  |    | )  |  | ٤ |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  | ù. | \$ |  |   |
| - |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |
|   |  |    |    |  |   |

In diesem Bericht werden folgende, im Recherchenbericht zitierte Dokumente (D) genannt :

- D1: US-A-5 510 066 (WARD THOMAS J ET AL) 23. April 1996 (1996-04-23)
- D2: GB-A-1 103 202 (DUNLOP LIMITED COMPANY) 14. Februar 1968 (1968-02-14)
- D3: US-A-5 149 548 (YAMANE MITSUO ET AL) 22. September 1992 (1992-09-22)

## Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- 1.) Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse der Artikel 33(2) und (3) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1, 2, 4, 5 und 7 nicht neu ist und der Gegenstand der Ansprüche 3, 6, 8 und 9 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht.
- 2.) Aus Dokument D1 (siehe insh. Spalte 18, Zeile 56 bis Spalte 19, Zeile 33) ist ein Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen Gebilden mittels Komponenten-Strahlen zu entnehmen, wobei zwei Komponenten-Strahlen in Form von kleinen Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser < 1 mm (übliche Tröpfchengröße bei Tintenstrahldruckern), bestehend aus einer Polyisocyanat-Komponente und einer durch Reaktion mit dieser Polyisocyanat-Komponente zur Bildung von Polymeren befähigten Komponente, durch Vereinigung zur Reaktion gebracht werden. Somit sind alle Merkmale des Gegenstandes des Anspruchs 1 bekannt. Der Gegenstand des Anspruchs 1 erfüllt daher nicht das Erfordernis der Neuheit (Artikel 33(2) PCT).
- 3.) Die abhängigen Ansprüche 2 bis 9 betreffen einfache Mittel und Maßnahmen, die zumindest teilweise aus den Druckschriften D1 bis D3 zu entnehmen sind, die der Fachmann bedarfsweise vorsehen wird und die auch in Verbindung mit dem Gegenstand eines der vorhergehenden Ansprüche nicht selbständig Erfinderisches erkennen lassen.

|   |  |  |    |       | •  |
|---|--|--|----|-------|----|
|   |  |  | į  |       | 4. |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
| • |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  | l. | s -24 |    |
| - |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |
|   |  |  |    |       |    |

## Zu Punkt VII

# Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

- 1.) Der unabhängige Anspruch hätte in der zweiteiligen Form nach Regel 6.3 b) PCT abgefaßt werden sollen. Dabei hätten die in Verbindung miteinander aus dem Stand der Technik bekannten Merkmale (siehe Druckschrift D1) in einem Oberbegriff zusammengefaßt (Regel 6.3 b) i) PCT) und die übrigen Merkmale in einem kennzeichnenden Teil aufgeführt werden sollen (Regel 6.3 b) ii) PCT).
- 2.) Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1 bis D3 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.
- 3.) In der Beschreibungseinleitung hätte auch angegeben werden sollen, von welcher Druckschrift bei der Bildung der Oberbegriffe der unabhängigen Ansprüche ausgegangen wird.
- 5.) Die Anmelderin hätte Kopien der in der Beschreibungseinleitung genannten Druckschriften einreichen sollen.

## Zu Punkt VIII

# Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Im Anspruch 1 ist unklar (Artikel 6 PCT), was unter "1.000" zu verstehen ist (eintausend oder eins Komma null, null, null?)

|  |   |    | ÷ |   |  |
|--|---|----|---|---|--|
|  |   |    |   |   |  |
|  | - | e. |   | * |  |
|  |   |    |   |   |  |
|  |   |    |   |   |  |

# Translation



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| 17 |  |
|----|--|
| 1  |  |

| Applicant's or agent's file reference LEA33548-WO  | FOR FURTHER A  |  | cation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |
|--|--|--|---|
| International application No. PCT/EP00/07260   | International filing da<br>28 July 200   | ate (day/month/year)<br>0 (28.07.00)   | Priority date (day/month/year) 10 August 1999 (10.08.99)                      |
| International Patent Classification (IPC) or n<br>B29C 67/00,  | ational classification an  | nd IPC   |   |
| Applicant  | BAYER AKTIENG  | GESELLSCHAFT   |   |
| This international preliminary exar<br>Authority and is transmitted to the ap     This REPORT consists of a total of | pplicant according to A  | rticle 36.   | International Preliminary Examining   |
| This report is also accompan been amended and are the batter (see Rule 70.16 and Section                             | nied by ANNEXES, i.e.<br>asis for this report and/o<br>607 of the Administrati | , sheets of the description sheets containing receive Instructions under the | on, claims and/or drawings which have cifications made before this Authority  |
| These annexes consist of a to  | otal ofs   | sheets.  |   |
| 3. This report contains indications relat  |  | ms:  |   |
| Basis of the report  |  |  |   |
| II Priority  |  |  |   |
| III Non-establishment  | of opinion with regard   | to novelty, inventive st   | ep and industrial applicability   |
| IV Lack of unity of inv  |  |  |   |
| V Reasoned statemen citations and explar   | it under Article 35(2) war<br>nations supporting such                          | ith regard to novelty, in statement  | ventive step or industrial applicability;                                     |
| VI Certain documents   | cited  |  |   |
| VII Certain defects in the   | he international applica   | tion   |   |
| VIII Certain observation   | ns on the international a  | pplication   |   |
|  |  |  |   |
| Date of submission of the demand   |  | Date of completion of  | this report   |
| 13 February 2001 (13.0)  | 2.01)  | 12 J   | uly 2001 (12.07.2001)   |
| Name and mailing address of the IPEA/EP  |  | Authorized officer   |   |
| Facsimile No   |  | Telephone No   |   |

|  |          | ø. |    |
|--|----------|----|----|
|  |          |    |    |
|  |          |    |    |
|  |          |    |    |
|  |          |    |    |
|  |          |    |    |
|  |          |    |    |
|  | <b>₽</b> |    | 2) |
|  |          |    |    |
|  |          |    |    |
|  |          |    |    |

اوا

| I. Basis o            | f the           | report                               |                                |  |   |
|-----------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------|--|---|
| 1. This re<br>under A | port<br>Irticle | has been drawn of 14 are referred to | on the basis of in this report | f (Replacement shee<br>as "originally filed" | ts which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.): |
|                       | $\boxtimes$     | the international                    | application a                  | s originally filed.                          | •   |
|                       | $\boxtimes$     | the description,                     | pages                          | 1-15   | _, as originally filed,   |
|                       |                 |                                      | pages                          |  | _, filed with the demand,   |
|                       |                 |                                      | pages                          |  | _, filed with the letter of,  |
|                       |                 |                                      | pages                          |  | _, filed with the letter of   |
|                       | $\leq$          | the claims,                          | Nos.                           | 1-9  | _ , as originally filed,  |
|                       |                 |                                      | Nos.                           |  | , as amended under Article 19,  |
|                       |                 |                                      | Nos.                           |  | _ , filed with the demand,  |
|                       |                 |                                      | Nos                            |  | , filed with the letter of,   |
|                       |                 |                                      | Nos                            |  | _ , filed with the letter of  |
| Г                     | ٦               | the drawings,                        | sheets/fig _                   |  | _ , as originally filed,  |
| _                     | _               |                                      | sheets/fig _                   |  | _ , filed with the demand,  |
|                       |                 |                                      | sheets/fig _                   |  | , filed with the letter of,   |
|                       |                 |                                      | sheets/fig _                   |  | , filed with the letter of  |
| 2. The am             | endn            | nents have resulte                   | ed in the cance                | ellation of:                                 |   |
|                       |                 | the description,                     | pages                          |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 | the drawings                         |                                |  |   |
|                       |                 |                                      | • -                            | ***************************************      |   |
| 3. T                  | his r           | eport has been es                    | tablished as it                | f (some of) the am                           | endments had not been made, since they have been considered Supplemental Box (Rule 70.2(c)).  |
| ı                     | go              | beyond the discio                    | sure as meu,                   | as moreated in the                           | supplemental Box (Rule 70.2(c)).  |
| 4. Addition           | nal o           | bservations, if ne                   | cessary:                       |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |
|                       |                 |                                      |                                |  |   |

|    |     |    |       | ŕ |
|----|-----|----|-------|---|
|    |     |    |       | ¥ |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    | Ŀ   |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    | e e |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
| -3 |     | i. | 1 a 1 |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |
|    |     |    |       |   |

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

YEP 00/07260

| V. | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; |
|----|--|
|    | citations and explanations supporting such statement   |

| Statement                     |        |               |       |
|-------------------------------|--------|---------------|-------|
| Novelty (N)                   | Claims | 3, 6, 8, 9    | YES   |
|                               | Claims | 1, 2, 4, 5, 7 | NO NO |
| Inventive step (IS)           | Claims |               | YES   |
|                               | Claims | 3, 6, 8, 9    | NO NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-9           | YES   |
|                               | Claims |               | NO    |

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following search report citations:

- D1: US-A-5 510 066 (WARD THOMAS J. ET AL.), 23 April 1996 (1996-04-23)
- D2: GB-A-1 103 202 (DUNLOP LIMITED COMPANY), 14 February 1968 (1968-02-14)
- D3: US-A-5 149 548 (YAMANE MITSUO ET AL.), 22 September 1992 (1992-09-22).
- The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3) because the subject matter of Claims 1, 2, 4, 5 and 7 is not novel and the subject matter of Claims 3, 6, 8 and 9 does not involve an inventive step.
- 2. D1 (see, in particular, column 18, line 56 column 19, line 33) shows a method for producing three-dimensional structures by means of component jets in which two component jets in the form of small droplets with a mean diameter of < 1 mm (normal droplet size in inkjet printers) are combined and made to react, one of the jets comprising a polyisocyanate component and the other comprising a



component that can react with the polyisocyanate component in order to form a polymer. Consequently, all the features of the subject matter of Claim 1 are known. The subject matter of Claim 1 therefore does not meet the requirement of PCT Article 33(2) for novelty.

Dependent Claims 2-9 concern simple means and measures which can be found at least partially in documents D1-D3, which a person skilled in the art will provide whenever required and which do not involve any inventive input, alone or in combination with the subject matter of one of the preceding claims.

|   |  | ÷ |  |
|---|--|---|--|
|   |  |   |  |
| - |  |   |  |
|   |  |   |  |
|   |  |   |  |

### VII. Certain defects in the international application

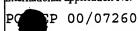
The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- 1. The independent claim should have been drafted in the two-part form defined by PCT Rule 6.3(b). The features which, in combination, are known from the prior art (document D1) should have been set forth in a preamble (PCT Rule 6.3(b)(i)) and the remaining features should have been included in a characterising part (PCT Rule 6.3(b)(ii)).
- 2. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1-D3 and does not indicate the relevant prior art disclosed therein.
- 3. The introductory part of the description should also have indicated what document was used to form the preamble of the independent claims.
- 1. The applicant should have submitted copies of the documents cited in the introductory part of the description.

|            |  |  |            |  | • |
|------------|--|--|------------|--|---|
|            |  |  |            |  | ÷ |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  | ÷          |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  | <i>a</i> 2 |  |   |
| <i>.</i> 7 |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |
|            |  |  |            |  |   |

#### ARY EXAMINATION REPORT INTERNATIONAL PRELI

International application No.



| VTT | Certain | observations | on | the international | ar | plication |
|-----|---------|--------------|----|-------------------|----|-----------|
|     |         |              |    |                   |    |           |

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The meaning of "1.000" in Claim 1 is unclear (PCT Article 6): does it mean "one thousand" or "one point zero zero zero"?

|  |   | 1    |  |
|--|---|------|--|
|  |   |      |  |
|  |   | 12.1 |  |
|  | 4 |      |  |
|  |   |      |  |
|  |   |      |  |
|  |   |      |  |
|  |   |      |  |